第30卷 第8期 材 料 研 究 学 报 Vol. 30 No. 8
2016 年 8 月 CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH August 2016

Yb/Y双掺杂氧化锆在熔盐腐蚀环境中的元素扩散和相变机理研究*

徐 俊[1] 陈宏飞[1] 杨 光[1] 罗宏杰[1] 高彦峰[1,2]

1. 上海大学材料科学与工程学院 上海 200444
2. 中国科学院上海硅酸盐研究所 上海 200072

摘 要 高温腐蚀性环境是发动机热端部件热障涂层出现机械应力失配和氧化锆晶型变化从而发生失效的主要原因之一。本文通过共沉淀-煅烧法制备了Yb/Y双掺杂氧化锆粉体,压片烧结后进行高温熔盐(CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2, CMAS)腐蚀实验,利用XRD、SEM及EDS等表征手段对腐蚀过程中元素的扩散和物相、形貌的变化进行研究。结果表明,氧化锆晶格中的Yb在腐蚀过程中先于其他元素与CMAS反应而流失(从氧化锆晶格扩散至腐蚀剂中),但Yb的流失能减缓Y元素的偏析,从而稳定亚稳四方相氧化锆(t′-ZrO_2); Yb的最优掺杂量为5%,此时腐蚀反应产生的单斜相氧化锆(m相)的含量最少。

关键词 材料失效与保护,热障涂层,Yb/Y双掺杂氧化锆,熔盐腐蚀,扩散,结晶相转变

分类号 TB304 文章编号 1005-3093(2016)08-0627-07

Elements Diffusion and Phase Transitions in Yb/Y Co-doped Zirconia Ceramic under Molten-salt Corrosive Environment

XU Jun[1] CHEN Hongfei[1**] YANG Guang[1] LUO Hongjie[1] GAO Yanfeng[1,2**]

1. College of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China

2. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Science, Shanghai 200072, China

*Supported by National Natural Science Foundation of China No. 51402183, Major Basic Research Programs of Shanghai Science and Technology Commission Foundation No.12DJ1400403.

Manuscript received May 28, 2015; in revised form October 26, 2015.

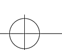
**To whom correspondence should be addressed, Tel: (021)66138005, E-mail: hfchen@shu.edu.cn

ABSTRACT Ingeneral,high-temperature salt-corrosion may usually induce mechanical stresses and phase transformation within ZrO_2, as the main componentof thermal barrier coatings (TBCs), therewith further cause the failure of TBCsfor hot section components of gas turbine. Yb/Y co-doped zirconia (YbYSZ) powder was synthesized by a coprecipitation-calcination method, thenYbYSZ ceramic pallets were obtained by cold pressing and subsequent sintering at high temperature. The corrosion behavior of thepallets coated with a film of powder mixture CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2 (CMAS) was examined in air at 1250℃ for different time intervals. The elemental diffusion and phase transformationwith YbYSZ after high-temperature corrosion wereinvestigated by XRD, SEM and EDS. The results showed that among othersthe elementYbin YbYSZ reacted preferenyially with CMAS and dissolved into the molten saltCMAS. The loss of Yb could suppressed the segragation of Y from the rest YbYSZ.Consequently, it stabilized the metastable tetragonal phase (t'-zirconia). The optimal dose of Yb is 5 mass% for the minimal yield of monoclinic ZrO_2 in the YbYSZ after corrosion test.

KEY WORDS materials failure and protection, thermal barrier coating, Yb/Y co-doped zirconia, molten-salt corrosion, diffusion, phase transition

用于涡轮发动机热端部件表面的热障涂层(TBCs)在服役过程中直接与高温燃气接触,因此空气中的沙粒、尘土等在高温的作用下会沉积在热障涂层表面,从而影响涂层的性能[1-3]。早在20世纪90年代,Kim[12]、Stott[1]、Borom[13]等就在沙特阿拉伯、中东和波斯湾等沙漠地区的飞机发动机叶片上发现了玻璃状沉积物,揭示了这种腐蚀失效现象的存在。据研究,这些随助燃空气进入发动机的物质的主要

* 国家自然科学基金51402183和上海市科委基础研究重大项目12DJ1400403资助。
2015年5月28日收到初稿;2015年10月26日收到修改稿。
本文联系人:陈宏飞
DOI: 10.11901/1005.3093.2015.313



成分为CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2(CMAS)[4]。随着涡轮发动机工作温度的提高(>1200℃), CMAS对热障涂层的腐蚀问题愈发严重, 大幅降低了涂层的服役寿命[5], 主要因为CMAS在960℃时开始软化并在1240℃左右熔化为高温熔盐[6, 7], 这种玻璃态的高温熔盐会沿着涂层中的孔隙和裂纹渗入到涂层内部。Krama等详细阐述了CMAS与电子束物理气相沉积(EB-PVD)制备的热障涂层的热化学作用以及柱状晶陶瓷的形貌与结构演变[4]。对于目前商用的氧化钇稳定的氧化锆(YSZ)涂层, 渗入到涂层中的CMAS会通过热化学和热机械作用使涂层失效[8-11]。其中, 热机械破坏源于渗透进入涂层内部的CMAS与涂层之间的热膨胀系数不匹配从而产生热应力导致涂层产生横向微裂纹; 热化学作用体现为腐蚀过程中熔盐与涂层材料发生反应, 破坏了氧化锆的相稳定性, 导致四方相氧化锆(t′-ZrO_2)发生相变, 相变过程中产生的体积收缩使涂层开裂。Chen、Evans等[14]进一步提出了YSZ层在CMAS作用下的分层破坏机制。包括Mark、Habibi、何箐[11, 15, 16]在内的国内外专家通过研究认为在高温下CMAS中的SiO_2会与YSZ中的Y发生化学反应, 反应方程式为:

$$2Y_2O_3 + 3SiO_2 \rightarrow Y_4(SiO_4)_3$$

由于上述反应的发生导致YSZ晶体中的Y持续向腐蚀剂中扩散, 造成晶体中Y的偏析, 生成了高Y的立方相(c相)氧化锆和低Y的单斜相(m相)氧化锆。相变的产生伴随着体积的收缩, 而体积收缩最终会导致YSZ热障涂层剥落失效。因此, 如何提高热障涂层, 尤其是YSZ涂层的耐CMAS腐蚀性能成为一个亟需解决的课题。

Zacate[17]等研究证实掺入氧化锆中的稀土元素与氧空位形成缔合缺陷, 二者之间存在缺陷缔合能, 缺陷缔合能的存在使得稀土元素与氧化锆晶体的结合力增强。本文通过向7YSZ中掺稀土元素Yb从而引入缔合缺陷, 一方面Yb、Y与氧缺陷之间的缺陷缔合能够使晶体更加稳定, 掺杂元素不易从晶体中流失; 另一方面即使由于长时间服役存在掺杂元素流失的情况, 缺陷缔合能较小[17]的Yb更易流失从而确保Y保留在氧化锆晶体中。即本文的重点在于利用Yb掺杂YSZ来达到减缓Y的流失, 从而减少m相产生, 达到稳定t′相的目的。此外, 本研究的另一个目标是通过考察稀土元素双掺氧化锆材料耐CMAS腐蚀过程中元素含量和物相的变化来探索腐蚀反应中稀土元素的扩散规律以及7YSZ的相变机理。

1 实验方法

1.1 粉体制备

将Y_2O_3与Yb_2O_3按化学计量比称量后, 加入稀释的浓硝酸中溶解。Y_2O_3的量保持7%(质量分数)不变, Yb_2O_3则按实验设计分别加入1%、3%、5%、7%, 稀土氧化物的溶解速度因元素不同而有较大差异, 为加速溶解, 将其置于~80℃水浴中加热并持续搅拌, 直至溶液澄清, 即得到稀土硝酸盐溶液。与此同时, 将按化学计量比称量好的$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$溶于去离子水后与上述稀土硝酸盐溶液混合并持续搅拌。然后向混合溶液中滴入氨水至过量。滴定过程中会伴随白色胶体状沉淀的产生。当pH=10~11时沉淀物的量达到最大值。此时停止滴定, 将沉淀物离心分离, 烘干之后沉淀物在1200℃下煅烧2 h后得到所需双掺氧化锆粉体。粉体经充分研磨之后加入浓度为10%的PVA作为粘结剂, 然后在5 MPa下压成直径为11 mm的圆片。将圆片置于炉中1500℃烧结10 h, 随炉冷却取出备用。

1.2 腐蚀实验

本文中采用的CMAS组分构成主要参考Borom[13]等人的研究结果, 该结果显示在中东地区沙漠环境中考核后涡轮叶片上残余腐蚀剂CMAS的成分为33CaO- 9MgO- 13$AlO_{1.5}$- 45SiO_2($C_{0.33}M_{0.09}A_{0.13}S_{0.45}$), 由于我国在西部地区, 尤其是新疆也存在相似的沙漠环境, 所以CMAS组成参考上述配比。按此摩尔比称取相应质量的$CaCO_3$、MgO、SiO_2和Al_2O_3, 配料完成后放入研钵充分研磨备用。

研磨好的CMAS在模具中按压得到薄片, 将薄片放置在陶瓷片表面, 置于炉中在1250℃下分别热处理1 h、2 h和5 h。

1.3 表征和测试

采用日本理学D/Max2200VPC衍射仪对试样进行物相分析。测试中使用Cu $K\alpha$射线(λ=1.5418)作为X射线发射靶源, 使用的加速电压和电流分别为40 kV和40 mA, 扫描范围为10－90°, 扫描速度为8°/min。

采用S-4800场发射扫描电子显微镜(SEM)来观察材料的显微组织。测试时工作模式为高真空, 加速电压30 kV。并通过SEM自带的EDS来表征所选区域内的元素含量。

2 结果与讨论

2.1 腐蚀时间对CMAS腐蚀深度的影响

CMAS的软化温度是960℃, 因此在实验温度为1250℃时CMAS以熔融的玻璃态形式存在。由于CMAS的量影响腐蚀速度, 在前期实验过程中,

当使用少量CMAS(0.05 g/cm²)进行腐蚀实验时, 无法有效检测到反应的产物以及反应的过程; 当使用较大量CMAS(0.5 g/cm²)腐蚀时则在短时间内就能将样品穿透(~30 min), 也无法进行有效观测。因此, 本研究选择的CMAS量为0.2 g/cm², 通过控制CMAS的加入量使样品的失效演变过程能在有限的实验时间内被有效观测。在整个软化熔融过程中CMAS片的致密度逐渐升高, 然后以流体的形式将陶瓷片浸润。图1为3%Yb掺杂的YSZ(YbYSZ)在1250℃分别腐蚀1 h、2 h、5 h的截面SEM图, 从图中可以看出整个腐蚀过程中微观结构的演变。当腐蚀时间为1 h时, 如图1A所示, 整个CMAS熔盐紧密地附着在陶瓷片基体上, 由于CMAS与YbYSZ陶瓷间的热膨胀系数不匹配, 导致在冷却过程中形成体积收缩, 原本半径与陶瓷片相同大小的CMAS薄片由于体积收缩在陶瓷片边缘留下空缺, A图右上角即是CMAS体积收缩造成的空缺。CMAS的体积收缩给YbYSZ陶瓷片带来指向圆心的切应力。CMAS熔盐由于毛细管力的作用沿着陶瓷片的气孔和缝隙渗透进入陶瓷片内部。在图1A中, 由于CMAS还未渗透到基体内部, 因此热匹配失效带来的只是表面CMAS薄片的半径变小。当腐蚀时间达到2 h(如图1B所示), CMAS在YbYSZ中的渗透深度为1.25 mm左右, 由于熔盐所引起的化学反应, 在渗透区域内形成了因腐蚀而产生的缝隙(关于腐蚀反应将在下一节中详细叙述)。当腐蚀时间延长至5 h时, 腐蚀反应持续进行, 渗透区域深度扩至2 mm左右, 腐蚀区域内原有缝隙相互联结, 形成横向贯穿型大孔洞。

2.2 腐蚀过程中YbYSZ的截面形貌演变与化学反应

CMAS对YbYSZ陶瓷的作用除2.1讨论的热应力效应影响之外, 另一个比较重要的效应为腐蚀过程中的化学反应作用, 即CMAS与YbYSZ之间发生了化学反应, 生成了新的物相。从图2中能直观地观察到CMAS腐蚀YbYSZ晶体的过程。

图2为YbYSZ被CMAS在1250℃腐蚀2 h后的SEM图(截面), 其中, A图中窄条状C区域为CMAS。CMAS腐蚀YbYSZ中各区域元素含量如表1所示。从表中所列的元素含量可以看出, C区域主要组成是CMAS, 而D区域为YbYSZ。

这些窄条状分布的CMAS腐蚀剂将大颗粒割裂, 颗粒边界的地方由于接触到的腐蚀剂最多, 因此被分割成很多小块。小块的YbYSZ晶体被CMAS包裹溶解, t′相YbYSZ溶于熔体中并沉淀出球状单斜氧化锆。图2中B图为A图中晶粒边界处的局部放大图。从B图中能够观察到大的晶粒最终都被腐蚀成小球状。整个腐蚀过程示意图如图3所示。

将陶瓷片表层的刮下来进行X射线衍射分析, 将得到X射线图谱进行一定的平滑处理后能够得到腐蚀反应产物的物相图谱(图4)。

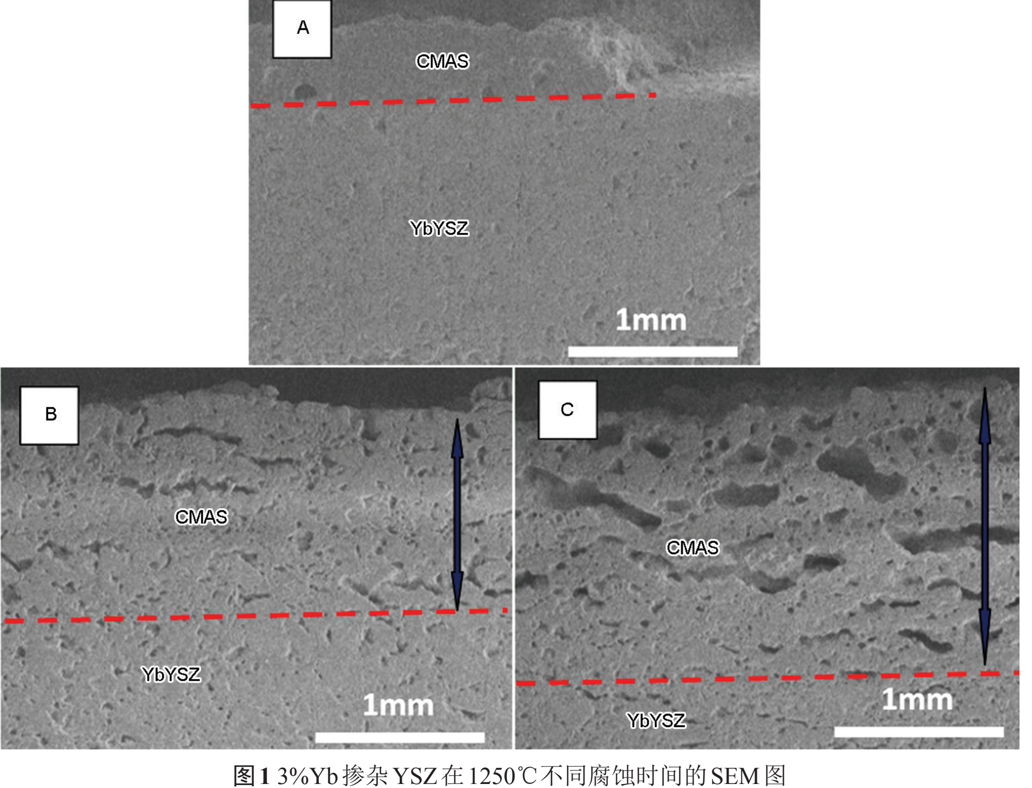


图1 3%Yb掺杂YSZ在1250℃不同腐蚀时间的SEM图

Fig.1 SEM images of 3%Yb doped YSZ corroded in molten CMAS at 1250℃ for: (A) 1 h; (B) 2 h; (C) 5 h

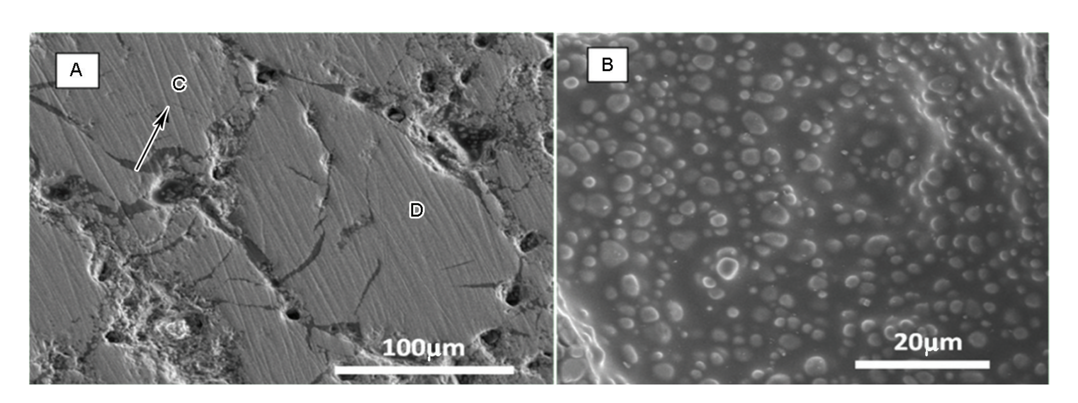


图2 YbYSZ被CMAS在1250℃腐蚀2 h后的SEM图, B图为A图的局部放大

Fig.2 (A) SEM image of YbYSZ corroded by CMAS for 2 hours at 1250℃, (B) high magnification image of local area in images A

表1 CMAS腐蚀YbYSZ中各区域元素含量

Table1 Elements contentsdetermined by EDS in the regions C and D of YbYSZ corroded by CMAS (%, atom fraction)

Elements content	Region C	Region D
O	65.89	72.80
Zr	1.36	23.82
Y	0.69	2.49
Yb	0	0.34
Ca	11.70	0.30
Mg	2.59	0.12
Al	4.15	0.08
Si	13.60	0.06

图4中MAlSiO主要由两种成分组成: $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$和$Ca_3Al_2Si_3O_{12}$, 为单斜相, 是CMAS高温下反应生成的化合物, MZrO的成分较为复杂, 主要包括$Ca_{0.15}Zr_{0.85}O_{0.18}$、$Zr_{0.866}Ca_{0.134}O_{1.7}$和$Al_{0.5}Zr_{0.48}O_{0.174}$等, 物相为Ca、Al元素掺杂$ZrO_2$后形成的单斜相的氧化物, 所以图中MZrO的部分衍射峰和单斜相ZrO_2重叠, 这些产物是CMAS与YbYSZ反应后生成的产物。再结合EDS的元素分析可以确认: ZrO_2与CMAS中的Ca、Mg、Al、Si均发生了反应。反应之后YbYSZ产物的物相主要是四方相的氧化锆。同时

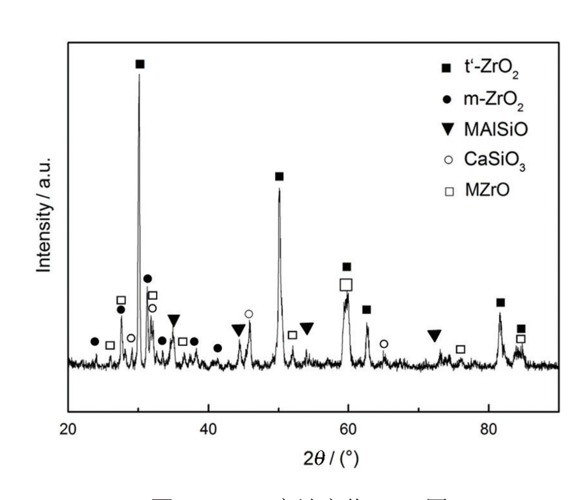


图4 YbYSZ腐蚀产物XRD图

Fig.4 XRD pattern of corrosive product of YbYSZ ceramic

图4中还能观察到有少量单斜相(m相)的存在, 这主要是因为如下反应造成了Yb和Y的流失, 从而使部分的四方相氧化锆转变成了单斜相:

$$2Yb_2O_3 + 3SiO_2 \rightarrow Yb_4(SiO_4)_3$$

$$2Y_2O_3 + 3SiO_2 \rightarrow Y_4(SiO_4)_3$$

2.3 腐蚀过程中的元素扩散和物相变化

去除表层未反应的CMAS和部分腐蚀产物(约从表面往下1 mm)之后, 对剩余陶瓷基体进行分析可得到受腐蚀影响的陶瓷层的元素含量的变化和物相变化。图5显示不同腐蚀时间条件下样品中元素

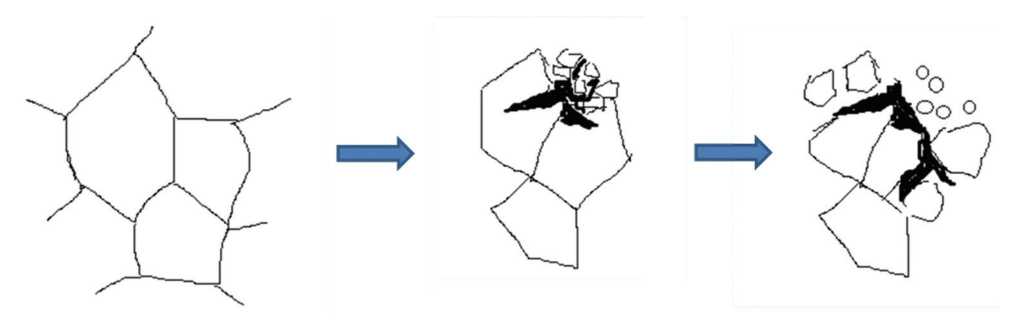


图3 CMAS在1250℃腐蚀YbYSZ陶瓷的过程示意图

Fig.3 Diagrammatic drawing of corrosion process of YbYSZ ceramic in molten CMAS at 1250℃

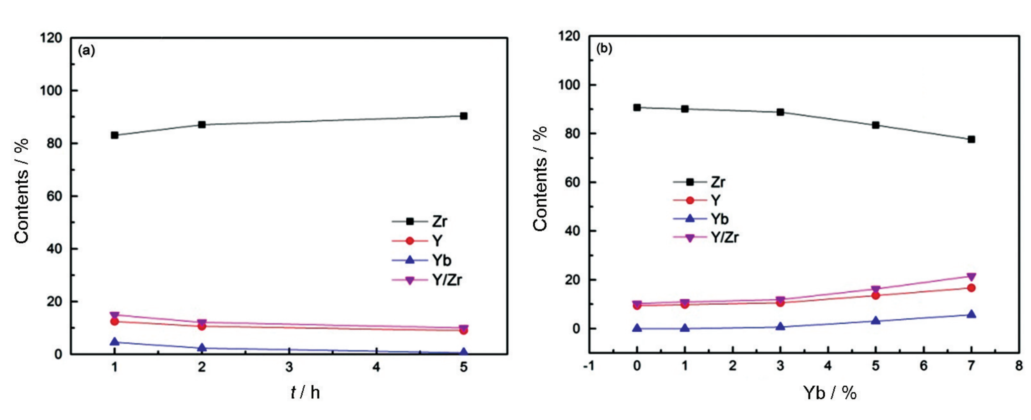


图5　(a)3%Yb掺杂YSZ分别腐蚀1 h、2 h、5 h后各元素含量变化; (b)不同Yb掺杂量的YSZ腐蚀5 h后各元素含量的变化

Fig.5 Elements contents of (a) YSZ doped with 3%Yb after corrosion for different time (1 h, 2 h, 5 h); (b) various YbYSZ after 5 hours' corrosion

含量的变化和相同腐蚀时间下不同Yb掺杂量的YbYSZ晶体中各元素含量的变化。从图5a各元素相对含量随腐蚀时间变化曲线可以看出, 随着腐蚀时间的增加, Y、Yb均有不同程度的流失, 而Yb的流失量相对较高, 造成Zr的相对含量反而有所增加, 腐蚀5 h后Yb的量几乎到零。Y也存在一定的流失, 但总体上Y的相对含量还是能够维持在10%左右。图5b为各元素相对含量与Yb掺杂量之间的关系。从图中可以看出: CMAS腐蚀反应之后每组不同Yb掺杂的样品中Yb的量均小于腐蚀前掺杂的量, 即Yb在腐蚀的过程中发生流失。整个过程中Y的含量并未出现明显的减少, 反而有增加的趋势, 这主要是因为Zr的量在减少, 使得Zr+Y+Yb总量减少的同时Y的相对含量增加。如上分析可知: Yb的掺杂起到了以Yb的流失来稳定氧化锆晶格中Y的作用。具体表现为Y/Zr的量在腐蚀的过程中逐渐增加。

如图6所示, 经过1250℃ 2 h的CMAS腐蚀之后, 未掺杂第二种稀土元素Yb的YSZ有明显的m相存在, 随着Yb元素掺入量的增加, m相的峰越来越不明显, 说明Yb的掺入能进一步稳定四方相的结构。而如图7所示: 随着腐蚀时间的增加, m相的衍射峰变得更加尖锐, 衍射峰强度增加(28.2°处, ($\bar{1}11$)晶面), 表明m相的结晶性随着腐蚀时间的增加越来越好。为了研究m相的相对含量变化过程, 本文采用X射线衍射峰相对强度值估算法来估算, 计算公式如下:

$$m(\%)=\frac{I_m(\bar{1}11)+I_m(111)}{I_t(101)+I_m(\bar{1}11)+I_m(111)}\times 100\%$$

其中, $I_m(\bar{1}11)$、$I_m(111)$和$I_t(101)$分别代表单斜相氧化锆($\bar{1}11$)和(111)衍射峰的相对强度和四方相氧化锆(101)衍射峰的相对强度值。通过计算可以得到m

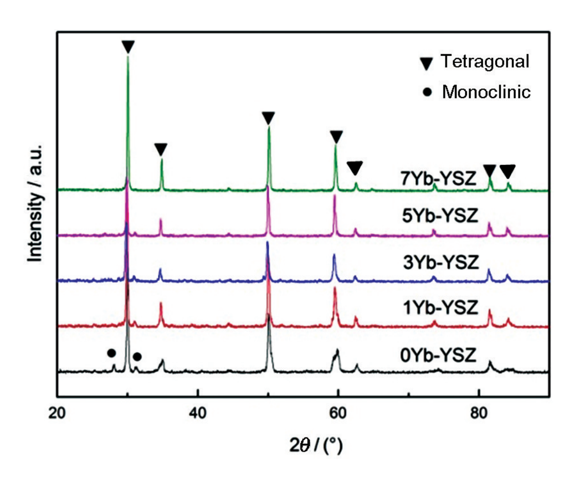


图6　不同掺杂浓度YbYSZ在1250℃腐蚀2 h后的XRD图

Fig.6 XRD patterns ofvarious doped YbYSZ corroded for 2 hours at 1250℃

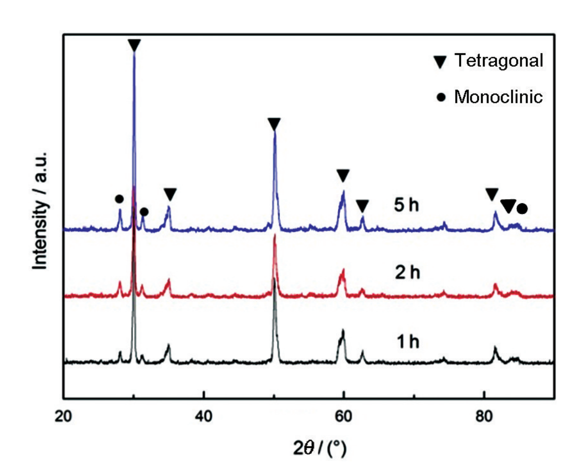


图7 3%YbYSZ在1250℃腐蚀不同时间的XRD图

Fig.7 XRD patterns of 3%YbYSZ corroded for different time at 1250℃

相含量与稀土掺杂元素含量及腐蚀时间的关系, 如图8所示。

图8所示为当掺杂量分别为0、1%、3%、5%、7%, 腐蚀温度为1250℃时不同腐蚀时间(1 h、2 h、5 h)后

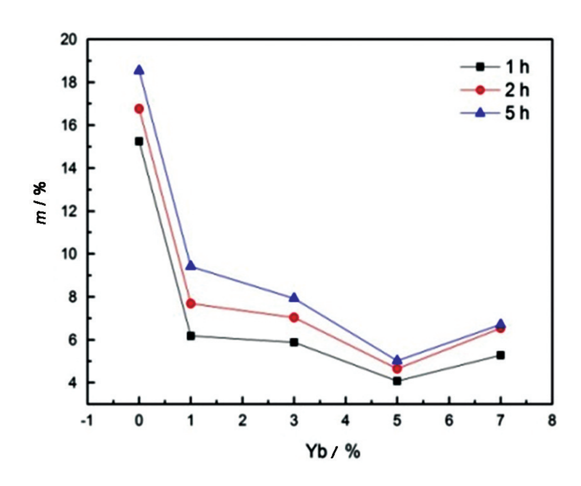


图8 m相氧化锆相对含量与稀土掺杂元素含量及时间的关系图

Fig.8 Relative contents of m-zirconia vs. Yb-doping contents and corrosive time

的m相含量的变化。由图可知随着腐蚀时间的增加m相的含量持续增加。而随着掺杂浓度的增加, m相含量呈现先降低后升高的趋势。当Yb的掺杂量为5%时m相的含量达到最低。即Yb的最优掺杂量为5%。此外, 根据图5b中所示Y/Zr比随Yb的掺杂量持续升高, 由于当Yb的含量超过某一值之后晶体的对称性下降[18], t′-ZrO_2的含量减少从而导致了m相的相对含量增加。

Yb含量的减少主要是由于Yb与晶格中氧空位的缔结能比Y低[19], 两者在晶格中所处环境相同, 因此, Yb比Y更容易与CMAS中的SiO_2反应。从图5a可以看出, Y/Zr随着腐蚀的进行呈下降趋势, 因此Y比Zr更容易与CMAS反应, 这是由于Zr与O之间的结合能相比Y以及Yb更高。所以Y、Yb、Zr三元素与CMAS的反应难易程度依次为Zr>Y>Yb。在腐蚀反应过程初期, Yb/Y与Zr/O之间形成的键合增加了体系中Yb、Y与SiO_2反应的难度, 因此Yb/Y双掺杂的ZrO_2比单纯的Y掺杂的ZrO_2更加稳定, m相更少(图6), 随着腐蚀的进行, Yb流失, 与SiO_2反应, 在这个过程中抑制了Y的流失, 从而起到了稳定t′相的作用。

3 结 论

1. CMAS腐蚀YbYSZ的过程是一个渗透-分解-溶解-再沉淀的过程。这个过程首先是CMAS对YbYSZ的物理渗透, 接着大的YbYSZ晶体被CMAS分解成若干小的晶体, 小晶体被CMAS包裹溶解, 冷却之后再结晶会有m相的氧化锆小球析出。

2. 采用缺陷缔结能比Y小的Yb掺杂YSZ, 在与CMAS腐蚀反应过程中, 通过掺杂元素Yb的损耗可减少稳定剂Y的流失, 从而抑制晶体中m相的产生, 达到维持t′-ZrO_2相稳定性的目的。Yb的掺杂量为5%时, YbYSZ经1250℃不同时间的CMAS腐蚀后, m相的含量增加最少。

参 考 文 献

1 Borom, M. P., C. A. Johnson, L. A. Peluso, Role of environment deposits and operating surface temperature in spallation of air plasma sprayed thermal barrier coatings, Surface and Coatings Technology, **86**, 116(1996)

2 Mercer, C., A delamination mechanism for thermal barrier coatings subject to calcium–magnesium–alumino-silicate (CMAS) infiltration. Acta Materialia, **53**(4), 1029(2005)

3 Krämer, S., Mechanisms of cracking and delamination within thick thermal barrier systems in aero-engines subject to calcium-magnesium-alumino-silicate (CMAS) penetration, Materials Science and Engineering: A, **490**(1), 26(2008)

4 Krämer, S., Thermochemical interaction of thermal barrier coatings with molten CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2 (CMAS) deposits, Journal of the American Ceramic Society, **89**(10), 167(2006)

5 Li, L., N. Hitchman, J. Knapp, Failure of Thermal Barrier Coatings Subjected to CMAS Attack, Journal of Thermal Spray Technology, **19**(1-2), 148(2009)

6 Guo, X., Crystallization and microstructure of CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2 glass-ceramics containing complex nucleation agents, Journal of Non-Crystalline Solids, **405**, 63(2014)

7 Wiesner, V. L. and N.P. Bansal, Crystallization kinetics of calcium–magnesium aluminosilicate (CMAS) glass, Surface and Coatings Technology, **259**, 608(2014)

8 Grant, K. M., CMAS degradation of environmental barrier coatings, Surface and Coatings Technology, **202**(4-7), 653(2007)

9 Peng, H., Degradation of EB-PVD thermal barrier coatings caused by CMAS deposits, Progress in Natural Science: Materials International, **22**(5), 461(2012)

10 Drexler, J. M., Air-plasma-sprayed thermal barrier coatings that are resistant to high-temperature attack by glassy deposits, Acta Materialia, **58**(20), 6835(2010)

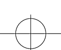
11 HE Qing, LIU Xinji, LIU Bo, Influence of CMAS infiltration on microstructure of plasma-sprayed YSZ thermal barrier coating, China Surface Engineering, **25**(4), 42(2012)
(何 箐, 刘新基, 柳 波, CMAS渗入对等离子喷涂YSZ热障涂层形貌的影响, 中国表面工程, **25**(4), 42(2012))

12 Kim, J., Deposition of volcanic materials in the hot sections of two gas turbine engines, Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, **115**(3), 641(1993)

13 Stott, F., R. Taylor, D. de Wet, The effects of molten silicate deposits on the stability of thermal barrier coatings for turbine applications at very high temperatures, Proceedings of Advanced Materials, 3 (A93-53376 23-23), 92(1992)

14 Chen, X., On the propagation and coalescence of delamination cracks in compressed coatings: with application to thermal barrier systems, Acta Materialia, **51**(7), 2017(2003)

15 Majewski, M. S., Stress measurements via photoluminescence piezospectroscopy on engine run thermal barrier coatings, Surface and Coatings Technology, **206**(11-12), 2751(2012)



16 Habibi, M. H., L. Wang, S. M. Guo, Evolution of hot corrosion resistance of YSZ, $Gd_2Zr_2O_7$, and $Gd_2Zr_2O_7$+YSZ composite thermal barrier coatings in Na_2SO_4+V_2O_5 at 1050℃, Journal of the European Ceramic Society, **32**(8), 1635(2012)

17 Zacate, M. O., Defect cluster formation in M_2O_3-doped cubic ZrO_2, Solid State Ionics, **128**(1), 243(2000)

18 LIU Huaifei, Preparation and properties of zirconia based thermal barrier coatings co-doped with two rare earth oxides, PhD dissertation, Central South University (2011)
(刘怀菲, 二元稀土氧化物复合稳定氧化锆热障涂层材料的制备及性能研究, 博士学位论文, 中南大学(2011))

19 Mohan, P., et al, Degradation of yttria stablized zirconia thermal barrier coatings by molten CMAS(CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2) deposits, in Materials Science Forum. Trans. Tech. Publ., (2008)

